

B/H

Patent [19]

[11] Patent Number: 08103631

[45] Date of Patent: Apr. 23, 1996

[54] PHOTOCATALYTIC FILTER AND ITS PRODUCTION

[21] Appl. No.: 05341564 JP05341564 JP

[22] Filed: Dec. 09, 1993

[51] Int. Cl.⁶ B01D05386 ; B01D05386; A61L00918; B01D03920; B01J02106; B01J03502;
C01G023053; C02F00130**[57] ABSTRACT**

PURPOSE: To provide a photocatalytic filter and its production method capable of continuously and efficiently executing the removal of malodor or harmful material in air, waste water treatment or water purifying treatment and having excellent properties in the aspects of economics, safety, water resistance, heat resistance, light resistance, stability or the like.

CONSTITUTION: The photocatalytic filter is produced by coating a glass filter made by fusing a spherical heat resistant glass with a titania sol prepared by a titanium alkoxide and an alcohol amine or one made by adding polyethylene glycol or polyethylene oxide thereto and firing under heating to raise the temp. from room temp. to the final temp. of 600- 700°C and the surface is coated with an anatase titanium oxide film having narrow pores uniform in pore diameter. And the filter adsorbs environmental pollution materials and rapidly, effectively and continuously decompose and remove them with the irradiation of light.

* * * * *

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-103631

(43)公開日 平成8年(1996)4月23日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/86	Z A B			
A 6 1 L 9/18	Z A B			
			B 0 1 D 53/ 36	Z A B H
				J
		審査請求 有	請求項の数10	F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-341564

(71)出願人 000001144

工業技術院長

(22)出願日 平成5年(1993)12月9日

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 埜田 博史

愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番
地 猪子石住宅4棟301号

(72)発明者 加藤 一実

愛知県愛知郡東郷町和合ヶ丘2丁目15番地
- 3

(74)指定代理人 工業技術院名古屋工業技術研究所長

(54)【発明の名称】 光触媒フィルター及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 悪臭や空気中の有害物質除去あるいは廃水処理や浄水処理などを連続的に効率良く行うことができ、しかも経済性、安全性、耐水性、耐熱性、耐光性、耐候性、安定性などの面からも優れた特性を有する光触媒フィルター及びその製造方法を提供する。

【構成】 本発明の光触媒フィルターは、球状の耐熱ガラスを融着して作ったガラスフィルターに、チタンのアルコキシドとアルコールアミン類などから調製されたチタニアゾルあるいはそれにポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドを添加したものをコーティングした後、室温から徐々に600℃から700℃の最終温度にまで加熱昇温して焼成して製造され、表面が孔径の揃った細孔を有するアナターゼの酸化チタン膜で覆われていることを特徴としており、環境汚染物質を吸着し、光の照射によって迅速かつ効果的にしかも連続的に分解除去できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面が酸化チタン膜で被覆され、かつ球状の耐熱ガラスが融着してできていることを特徴とする光触媒フィルター。

【請求項2】 酸化チタン膜が表面に孔径の揃った細孔を有することを特徴とする請求項1記載の光触媒フィルター。

【請求項3】 酸化チタン膜の細孔の孔径が1 nm～2 μmであることを特徴とする請求項1記載の光触媒フィルター。

【請求項4】 酸化チタン膜の結晶形がアナターゼであることを特徴とする請求項1記載の光触媒フィルター。

【請求項5】 耐熱ガラスのペレットを融着し、チタニアゾルをコーティングした後、加熱焼成することを特徴とする光触媒フィルターの製造方法。

【請求項6】 チタニアゾルにポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドが添加されていることを特徴とする請求項5記載の光触媒フィルターの製造方法。

【請求項7】 ポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドの分子量が1000以上であることを特徴とする請求項6記載の光触媒フィルターの製造方法。

【請求項8】 チタニアゾルに対するポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドの添加量はその溶解度以下であることを特徴とする請求項6記載の光触媒フィルターの製造方法。

【請求項9】 室温から徐々に600℃から700℃の最終温度にまで加熱昇温して焼成することを特徴とする請求項5記載の光触媒フィルターの製造方法。

【請求項10】 チタニアゾルがチタンのアルコキシドとアルコールアミン類から調製されたものであることを特徴とする請求項5及び6記載の光触媒フィルターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、悪臭や空気中の有害物質除去あるいは廃水処理や浄水処理などの環境浄化材料として用いられる光触媒フィルター及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、居住空間や作業空間での悪臭や自動車の排気ガスなどの有害物質による汚染が深刻な問題となっている。また、生活排水や産業廃水などによる水質汚染、特に、現在行われている活性汚泥法などの水処理法では処理が難しい有機塩素系の溶剤やゴルフ場の農薬などによる水源の汚染なども広範囲に進んでおり、環境の汚染が重大な社会問題となっている。

【0003】 従来、悪臭防止法あるいは空気中の有害物質の除去法として、酸やアルカリなどの吸収液や、吸着剤、土壌などに吸収あるいは吸着させる方法がよく行わ

れているが、この方法は廃液や使用済みの吸着剤や土壌の処理が問題で、二次公害を起こす恐れがある。また、芳香剤を使用して悪臭を隠ぺいする方法や、活性汚泥で分解する方法もあるが、芳香剤の場合には芳香剤自体の臭いによる被害が出る恐れがあり、活性汚泥の場合には処理能力が低く、かつ汚泥臭の発散が避けられないという欠点を持っている（例えば、西田耕之助、平凡社「大百科事典」1巻、p136（1984））。

【0004】 半導体に光を照射すると強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔が生成し、半導体に接触した分子種を酸化還元作用により分解する。半導体のこのような作用、すなわち光触媒作用を利用することによって、水中に溶解している有機溶剤や農薬、界面活性剤などの環境汚染物質や空気中の有害物質の分解除去を行うことができる。この方法は半導体と光を利用するだけであり、微生物を用いる生物処理などの方法に比べて、温度、pH、ガス雰囲気、毒性などの反応条件の制約が少なく、しかも生物処理法では処理しにくい有機ハロゲン化合物や有機リン化合物のようなものでも容易に分解・除去できるという長所を持っている。しかし、これまで行われてきた光触媒による有機物の分解除去の研究では、光触媒として半導体粉末が用いられていた（例えば、A. L. Pruden and D. F. Ollis, Journal of Catalysis, Vol. 82, 404 (1983)、H. Hidaka, H. Jou, K. Nohara, J. Zhao, Chemosphere, Vol. 25, 1589 (1992)、久永輝明、原田賢二、田中啓一、工業用水、第379号、12（1990））。そのため、光触媒としての取扱いや使用が難しく、水処理の場合、光触媒粉末を回収するため、処理した水を濾過しなければならないが、光触媒が微粉末であるため目詰まりを起こしたりして、濾過が容易でなく、処理物と光触媒との分離や回収が困難で、連続的に水処理できないなどの問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の点に鑑み、悪臭や空気中の有害物質除去あるいは廃水処理や浄水処理などを連続的に効率良く行うことができ、しかも経済性、安全性、耐水性、耐熱性、耐光性、耐候性、安定性などの面からも優れた特性を有する光触媒フィルター及びその製造方法の提供を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記の目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、耐熱ガラスのペレットを融着して作ったガラスフィルターにチタニアゾルをコーティングした後、加熱焼成することによって製造した光触媒フィルターが、光の照射によって生成した電子と正孔の酸化還元作用により、悪臭や空気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物を容易に分解除去し、しかもメンテナンスフリーでその効果を持続させることができ、さらにポリエチレングリコールまたはポリエチレ

ンオキサイドを添加したチタニアゾルを用いた場合には光触媒フィルター表面の酸化チタン膜が表面に孔径の揃った細孔を有するため環境汚染物質を吸着して迅速に分解除去できることを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】本発明に用いられる耐熱ガラスとしては石英ガラス、ケイ酸ガラス、アルミナケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラスなどが挙げられる。本発明に用いられる耐熱ガラスのペレットは、透明なものが好ましく、その形は塊状や円筒状、角柱状、円錐状、瓢箪型、ラグビーボール型、円管状、角管状、フィラメント状などでも良いが、表面積の大きさから特に球状が好ましい。また、その大きさは直径数mmから数cmが好ましいが、悪臭や空気中の有害物質除去の場合には小さいものにし、水中に溶解している有機溶剤や農薬などを処理する場合には大きいものにするなど、処理する有害物質の種類や処理量、処理速度などによって適当な大きさを選ぶことができる。これを耐熱ガラスや金属、カーボンなどの型に入れ、軟化点以上に昇温することによってガラスフィルターを製造することができる。ガラスフィルターの大きさや形、厚さなども処理する有害物質の種類や処理量、処理速度などによって適当なものを選ぶことができる。

【0008】本発明の光触媒フィルターは、こうして得られたガラスフィルターに、チタニアゾルあるいはそれにポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドを添加したものを、ディップコーティング法やスピンコーティング法、塗布法、スプレー法などによってコーティングした後、加熱焼成することによって得られる。

【0009】本発明に用いられるチタニアゾルは、超微粒子の酸化チタンを水に懸濁させたり、アルコールと四塩化チタンや金属チタンとの反応などによって得られるチタンのアルコキシドを加水分解したりすることによって調製される。その際、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルジエタノールアミンなどのアルコールアミン類やジエチレングリコールなどのグリコール類を添加すると均一で透明なチタニアゾルが得られ、それを用いることによって高性能の光触媒フィルターを製造することができる。

【0010】本発明の光触媒フィルターを製造するため、ガラスフィルターにチタニアゾルあるいはそれにポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドを添加したものをコーティングした後、加熱焼成する場合、室温から徐々に加熱昇温して焼成することが望ましい。また、この時の昇温の最終温度、つまり焼成温度は600℃から700℃が好ましい。この操作によって、基板にコーティングされたチタニアゾルは、光触媒として高性能の、結晶形がアナターゼである酸化チタン膜に変わる。この時、直接、600℃から700℃の温度で焼成したり、焼成温度が600℃より低かったり、70

0℃より高かったりした場合には、光触媒として低活性なルチルや非晶質の混じった酸化チタン膜しか得られない。また、丈夫で高性能の酸化チタン膜を得るためには、チタニアゾル液を薄く均一に塗布あるいはスプレーあるいはスピンコートしたり、粘度の小さいチタニアゾル液を用いてディップコーティングで引き上げ速度を遅くして引き上げたり、コーティングしてから空気を吹き付けて余分なチタニアゾル液をふり落とししたりした後、それを加熱焼成することによって、酸化チタンの薄膜を作り、この作業を繰り返すことによって多層膜を製することが望ましい。それにより、厚くて丈夫で光触媒作用の大きな透明で多孔質の酸化チタン膜を得ることができ、高性能の光触媒フィルターを製造することができる。さもなければ、ガラスフィルターに白い酸化チタンが析出して酸化チタンがポロポロと剥がれる耐久性の劣った光触媒フィルターが得られる。

【0011】本発明に用いられるチタニアゾルに添加するポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドは、分子量が1000以上のものが好ましく、その中でも特に、分子量が1000、1500、2000、3000、6000、8000、11000、13000、2万、10万、30万、200万、250万のものが好ましい。分子量が1000未満のものを用いた場合には、出来上がった酸化チタン多孔質薄膜が基板から剥離しやすくなり、きれいで丈夫な膜ができない。

【0012】本発明に用いられるチタニアゾルに添加するポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドの量は、その溶解度以下であることが好ましい。溶解度以上に添加した場合には、孔径の揃った細孔にならず、また、きれいな膜ができない。

【0013】本発明の光触媒フィルターの表面を被覆している酸化チタン膜表面の細孔の径の大きさや細孔分布の密度は、ポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドの添加量や分子量を変えることによって制御することができる。添加量を少なくしたり、分子量の小さいものを使用した場合には小さな細孔が揃った酸化チタン多孔質膜が、添加量を多くしたり、分子量の大きなものを使用した場合には大きな細孔が揃った酸化チタン多孔質膜が得られる。そして、添加量が少ない場合には細孔の分布の密度のまばらな酸化チタン多孔質膜が、添加量が多い場合には細孔の分布が密な酸化チタン多孔質膜が得られる。また、分子量分布の広いポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキサイドを添加した場合には、色々な孔径の細孔を持った酸化チタン多孔質膜が得られる。さらに、薄膜を積層することにより、特異な三次元構造を持った酸化チタン多孔質膜を得ることができる。

【0014】こうして得られた本発明による光触媒フィルターは多孔質であるため、悪臭やNO_xなどの空気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬

などの環境を汚染している有機化合物を吸着し、太陽光や蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光の照射によって酸化チタン膜に生成した電子と正孔の酸化還元作用によって迅速に、かつ連続的に分解除去することができる。しかも、光を照射するだけで、低コスト・省エネルギー的でかつメンテナンスフリーで利用できる。そして、その酸化チタン膜の上に白金あるいはロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛の金属皮膜を被覆した場合には、その触媒作用により有機化合物の分解除去効果が一層増大する。

【0015】

【実施例】本発明の実施例の内特に代表的なものを以下に示す。

【0016】実施例1

まず、直径2mmのアルミナケイ酸ガラスの玉を直径3cm長さ20cm厚さ1mmのアルミナケイ酸ガラス管に一杯に入れ、軟化点以上に加熱して融着させて、アルミナケイ酸ガラスフィルターを作った。次に、チタントライソプロポキシド120gを1000mlのイソプロパノールで希釈し、攪拌しながら、ジイソプロパノールアミン40gと水10gを添加し、さらに分子量1000のポリエチレングリコール10gを添加して透明なゾル液を調製し、ディップコーティング法により得られたアルミナケイ酸ガラスフィルターの表面に酸化チタン膜をコーティングした。すなわち、このゾル液に石英ガラス板を浸漬して引き上げ、ゾル液を十分に落とした後、乾燥し、室温から徐々に680℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。これを7回繰り返して石英ガラス板の表面に酸化チタン膜を作った。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。また、その表面を電子顕微鏡で観察したところ、約10nmの大きさの細孔で覆われていた。この光触媒フィルターを用いて、NO_xの分解除去を行った。500Wの高圧水銀ランプを光触媒フィルターに照射しながら、NO_x100ppmを30ml/mの流速で流し、出口の空気中に含まれるNO_xの濃度をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、NO_xの濃度は5ppmに減少していた。光触媒フィルターを用いなかった場合には、NO_xの濃度はほとんど減少しなかった。

【0017】実施例2

まず、直径3mmの石英ガラス玉を直径5cm長さ30cm厚さ2mmの石英ガラス管に一杯に入れ、軟化点以上に加熱して融着させて、石英ガラスフィルターを作った。次に、チタントライソプロポキシド135gを1200mlの無水エタノールで希釈し、攪拌しながら、N-エチルジエタノールアミン45gと水12gを添加し、さらに分子量1500のポリエチレングリコール1

2gを添加して透明なゾル液を調製した。このゾル液を得られた石英ガラスフィルターの口から入れて流し、ゾル液を十分に振り落とした後、乾燥し、室温から徐々に640℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。これを7回繰り返して石英ガラスフィルターの表面に酸化チタン膜を作った。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。また、その表面を電子顕微鏡で観察したところ、約20nmの大きさの細孔で覆われていた。この光触媒フィルターを用いて、悪臭物質の分解除去を行った。500Wのキセノンランプを光触媒フィルターに照射しながら、悪臭物質としてトリメチルアミン80ppmを50ml/mの流速で流し、出口の空気中に含まれるトリメチルアミンの濃度をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、トリメチルアミンの濃度は5ppmに減少していた。光触媒フィルターを用いなかった場合には、トリメチルアミンの濃度はほとんど減少しなかった。

【0018】実施例3

まず、直径5mmの96%ケイ酸ガラスの玉を直径10cm長さ50cmの円筒形の金型に一杯に入れ、軟化点以上に加熱して融着させて、96%ケイ酸ガラスフィルターを作った。次にチタントトラエトキシド60gを400mlの無水エタノールで希釈し、攪拌しながら、ジエタノールアミン20gと水4gを添加し、さらに分子量2万のポリエチレングリコール0.8gを添加して透明なゾル液を調製し、ディップコーティング法により得られた96%ケイ酸ガラスフィルターの表面に酸化チタン膜をコーティングした。すなわち、このゾル液に96%ケイ酸ガラスフィルターを浸漬して引き上げ、ゾル液を十分に落とした後、乾燥し、室温から徐々に630℃にまで加熱昇温して焼成した。これを7回繰り返して96%ケイ酸ガラスフィルターの表面に酸化チタン膜を作った。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。また、その表面を電子顕微鏡で観察したところ、約350nmの大きさの細孔で覆われていた。この光触媒フィルターを用いて、現在、ハイテク産業やクリーニング業で溶剤や洗浄剤として広く使用され、地下水や土壌を汚染して問題となっているテトラクロロエチレンの分解を行った。内径10cmの石英管に光触媒フィルターを入れ、500Wの高圧水銀ランプの光を照射しながら、酸素をバブリングした100ppmの濃度のテトラクロロエチレンの水溶液を50ml/mの流速で流し、出口濃度をガスクロマトグラフを用いて分析した結果、テトラクロロエチレンの量は96%減少していた。光触媒フィルターを用いなかった場合には、反応液に含まれるテトラクロロエチレンの量はほとんど減少しなかった。

【0019】実施例4

まず、直径6mmのホウケイ酸ガラスの玉を直径8cm

7

長さ50cmの円筒形のカーボンの型に一杯に入れ、軟化点以上に加熱して融着させて、ホウケイ酸ガラスフィルターを作った。次にチタンテトラブトキシド80gを600mlのt-ブチルアルコールで希釈し、攪拌しながら、トリエタノールアミン28gと水6gを添加し、さらに分子量2000のポリエチレンオキサ이드6gを添加して透明なゾル液を調製し、ディップコーティング法により得られたホウケイ酸ガラスフィルターの表面に酸化チタン膜をコーティングした。すなわち、このゾル液に石英ガラス板を浸漬して引き上げ、ゾル液を十分に落とした後、乾燥し、室温から徐々に690℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。これを7回繰り返してホウケイ酸ガラスフィルターの表面に酸化チタン膜を作った。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。また、その表面を電子顕微鏡で観察したところ、約50nmの大きさの細孔で覆われていた。得られた光触媒フィルターを用いて、有機リン系の農薬である4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートの分解を行った。内径8cmの石英管に光触媒フィルターを入れ、500Wのキセノンランプの光を照射しながら、酸素をバブリングした500ppmの濃度の4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートの水溶液を40ml/minの流速で流し、出口濃度をガスクロマトグラフを用いて分析した結果、4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートの量は90%減少していた。光触媒フィルターを用いなかった場合には、反応液に含まれる4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートテトラクロロエチレンの量はほとんど減少しなかった。

【0020】

【発明の効果】本発明は以上説明したように、悪臭や空

8

気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機化合物などの環境汚染物質の分解除去などを連続的に効率良く行うことができ、しかも経済性、安全性、耐水性、耐熱性、耐光性、耐候性、安定性などの面からも優れた特性を有する光触媒フィルター及びその製造方法の提供を目的としたものである。本発明に用いられる酸化チタンは塗料や化粧品、歯磨き粉などにも使われており、安価で耐候性や耐久性に優れ、無毒かつ安全など、数多くの利点を持っている。本発明による光触媒フィルターは、電灯あるいは太陽光などの外部からの光を受けてフィルター表面の酸化チタンに生成した電子と正孔の酸化還元作用により、悪臭やNOx、SOxなどの空気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物を分解する。本発明による光触媒フィルターは透明な耐熱ガラスのペレットを融着してできているため、表面積が大きく、しかもその表面を被覆している酸化チタンが透明で入射した光がフィルター表面の酸化チタン全体に当たるため、光触媒作用により環境汚染物質を迅速かつ効果的に分解除去することができる。さらにフィルター表面の酸化チタンが多孔質であるため、環境汚染物質の濃度が薄い場合でも吸着して、迅速に、かつ効率良く分解除去することができる。また、従来のオゾン処理などの方法に比べ、オゾンのような有毒な物質を使用せず、光を照射するだけでよく、電灯の光や自然光でもよいため、低コスト・省エネルギー的、かつ安全に、メンテナンスフリーで長期間使用できる。本発明による光触媒フィルターは、自動車の車内や居間や台所、トイレなどの脱臭、廃水処理、プールや貯水の浄化だけでなく、菌やカビの繁殖防止を効果的に行うことができるなど、幅広い用途に適用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 39/20	Z A B	B		
B 0 1 J 21/06	Z A B			
35/02	Z A B	J		
C 0 1 G 23/053				
C 0 2 F 1/30	Z A B			